

訂正有り
⑩特許出願公開

⑨日本国特許庁(JP)

⑫公開特許公報(A) 平2-212315

④Int.Cl.⁵
C 01 G 23/047

識別記号 庁内整理番号
8216-4G

④公開 平成2年(1990)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 27 (全14頁)

④発明の名称 二酸化チタン分散物

⑦特 願 平1-325734

②出 願 平1(1989)12月15日

優先権主張 ⑤1988年12月16日⑤イギリス(GB)⑤8829402.0

⑦発 明 者 ジェニフアー リンド イギリス国クリーブランド ストックトン オン テー
セイ ロブ ズ、フェアフィールド パーク、ウイムボール ロード

61

⑦出 願 人 チオクサイド グルー イギリス国ダブリュ14 0キューエル ロンドン、ハンマ
ブ ビーエルシー ースミス ロード 137-143、チオクサイド ハウス

⑦代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

二酸化チタン分散物

2. 特許請求の範囲

(1) 水、針状二酸化チタン粒子、及びポリカルボン酸又はその塩である分散剤からなる二酸化チタン水性分散物で、前記二酸化チタンが、20～60重量%の固体含有量を前記分散物に与える量で存在し、前記分散物が可視光に対し実質的に透明で、紫外線波長範囲で少なくとも30l/g/cmの最大吸光係数(E_{max})を示す粒径を有する二酸化チタン水性分散物。

(2) 二酸化チタン粒子が、8:1～2:1の範囲内の最大長さ対最小幅の比を有する請求項1に記載の水性分散物。

(3) 最大長さが0.01～0.15μmの範囲内にある請求項2に記載の水性分散物。

(4) 水、8:1～2:1の範囲内の最大長さ対最小幅の比を有し、最大長さが0.01～0.15μmの範囲内にある針状二酸化チタン粒子、及びポリカル

ボン酸又はその塩である分散剤からなる二酸化チタン水性分散物で、前記二酸化チタンが、20～60重量%の固体含有量を分散物に与える量で存在する二酸化チタン水性分散物。

(5) 308nmの波長での最大吸光係数(E_{max})が少なくとも30l/g/cmである請求項4に記載の水性分散物。

(6) 308nmの波長での最大吸光係数が~~少なくとも~~40l/g/cmである請求項1、2、3又は5に記載の水性分散物。

(7) 最大長さが0.02～0.1μmである請求項3～6のいずれか1項に記載の水性分散物。

(8) 固体含有量が25～50重量%である請求項1～7のいずれか1項に記載の水性分散物。

(9) 二酸化チタン粒子の少なくとも80重量%が、0.01～0.15μmの範囲内の最大長さを有する請求項3～6のいずれか1項に記載の水性分散物。

(10) 二酸化チタン粒子が、一種類以上の、金属の水和酸化物又は元素の水和酸化物で被覆されている請求項1～9のいずれか1項に記載の水性

特開平2-212315(2)

分散物。

(11) 水和酸化物がアルミニウム、ジルコニウム、亜鉛又はチタンの水和酸化物である請求項10に記載の水性分散物。

(12) 二酸化チタン粒子が、二酸化チタンの重量に基づき、酸化物として表して1.0~30.0重量%の量の水和酸化物で被覆されている請求項10又は11に記載の水性分散物。

(13) 水和酸化物の量が、二酸化チタンの重量に基づいて酸化物として5.0~20.0重量%である請求項12に記載の水性分散物。

(14) 二酸化チタン粒子が、少なくとも1.5で4.5以下の $Al_2O_3:SiO_2$ 重量比でアルミニウムの水和酸化物及び珪素の水和酸化物で被覆されている請求項10~13のいずれか1項に記載の水性分散物。

(15) $Al_2O_3:SiO_2$ の重量比が2.0~3.5である請求項14に記載の水性分散物。

(16) 分散剤がアクリル酸又は置換アクリル酸の重合体又は共重合体である請求項1~15のい

れか1項に記載の水性分散物。

(17) 分散剤が前記酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求項1~16のいずれか1項に記載の水性分散物。

(18) 共重合体がアクリル酸とスルホン酸誘導体との共重合体である請求項16に記載の水性分散物。

(19) 分散剤が1000~10000の分子量を有する実質的に線状の分子である請求項1~18のいずれか1項に記載の水性分散物。

(20) 分散剤の量が、分散物中の二酸化チタンの5~35重量%である請求項1~19のいずれか1項に記載の水性分散物。

(21) 量が10~25重量%である請求項20に記載の水性分散物。

(22) ポリカルボン酸又はその塩である分散剤が存在する水中で二酸化チタン粒子を粒状粉砕媒体の存在下で粉砕し、然も、前記二酸化チタンが針状であり、20~80重量%の固体含有量を与えるのに充分な量で存在しており、前記二酸化チタン

が前記水中に分散されて、紫外線に対しては吸収性であるが可視光に対しては実質的に透明な生成物を生ずるまで粉砕することからなる水性分散物の製造方法。

(23) 二酸化チタン粒子が、最大長さ対最小幅の比が8:1~2:1の範囲内にあり、最大長さが0.01~0.15 μ である針状の形をしている請求項22に記載の方法。

(24) 粉砕が、500rpm~8000rpmの速度で作動する一つ以上の攪拌器を有するミル中で行われる請求項22又は23に記載の方法。

(25) 粉砕が、10s/秒までの攪拌器先端速度で作動する攪拌器を有する攪拌ミルで行われる請求項22又は23に記載の方法。

(26) 実施例のいずれか一つに記載したのと実質的に同じ請求項1に記載の水性分散物の製造方法。

(27) 請求項22~26のいずれか1項に記載の方法により製造された水性分散物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は分散物に関し、特に紫外線に対する吸収材の製造に用いるのに適した二酸化チタン水性分散物に関する。

〔発明の開示〕

本発明によれば、二酸化チタンの水性分散物は、水、針状の形を有する二酸化チタン粒子、及びポリカルボン酸又はその塩である分散剤からなり、然も、前記二酸化チタンが、20~80重量%の固体含有量を分散物に与える量で存在し、前記分散物が可視光に対し実質的に透明になり、紫外線波長範囲で少なくとも30l/g/cmの最大吸収係数(E_{max})を示すような粒径を有する。

本発明によれば、二酸化チタンの水性分散物は、水と、8:1~2:1の範囲内の最大長さ対最小幅の比を有し、最大長さが0.01~0.15 μ の範囲内にある針状の形を有する二酸化チタン粒子と、及びポリカルボン酸又はその塩である分散剤とからなり、然も、前記二酸化チタンが、20~80重量%の固体含有量を分散物に与える量で存在する。

特開平2-212315 (3)

本発明によれば、すぐ前のパラグラフで述べた好ましい水性分散物も、308nmの波長で測定した時、少なくとも $30\ell/g \cdot cm$ である最大吸光係数を有する。

本発明によれば、水性分散物の製造方法は、ポリカルボン酸又はその塩である分散剤が存在する水中で二酸化チタン粒子を粒状粉砕媒体の存在下で粉砕し、然も、前記二酸化チタンが針状の形を有し、20～60重量%の固体含有量を与えるのに充分な量で存在し、二酸化チタンが前記水中に分散されて、紫外線に対しては吸収性であるが可視光に対しては実質的に透明な生成物を生ずるまで粉砕することからなる。

本発明の水性分散物は、大きな割合で特定の粒状二酸化チタンを含み、記載の如く分散物に少なくとも20重量%の固体含有量を与えるのに充分存在する。分散物は60重量%までの固体含有量を持つことができるが、好ましくは水性分散物が25～50重量%の固体含有量を持つのに充分な粒状二酸化チタンが存在する。特定の粒状二酸化チタンに

ついてそのような大きな固体含有量を得ることにより、水性分散物を、紫外線吸収のために用いられる組成物或は混合物を製造するのに有利で便利な使用性を持つものにすることができる。ある場合には、水性分散物は、容易に混合し再液化することができる明るいゲルの形をしている。このゲル化は紫外線吸収に対し悪影響を与えない。

粒状二酸化チタンは特別な形をしている。その物質は形が針状で、粒子は8:1～2:1の範囲内の最大長さ対最小幅の比を有するのが好ましい。

通常この二酸化チタン粒子は、 $0.01 \sim 0.15 \mu$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.1 \mu$ の範囲内の最大長さを有する。この粒状物質は、少なくとも80重量%が $0.01 \sim 0.15 \mu$ の最大長さ範囲に入るような狭い長さ範囲を有するのが好ましい。

本発明の水性分散物を形成する二酸化チタン粒子は、アナターゼ、ルチル又は無定形二酸化チタンでもよく、各々の粒子は凝集した小さな粒子又は結晶からなっているが、好ましくは各粒子は希望の大きさを持つ単一の粒子である。

二酸化チタン粒子は被覆されていなくてもよく、或はアルミニウム、ジルコニウム、亜鉛又はチタンの如き金属及び珪素の一種類以上の水和酸化物で被覆されていてもよい。しかし、粒子が被覆されている場合、粒子がアルミニウム及び珪素の水和酸化物を、例えば少なくとも1.5で4.5以下の $Al_2O_3 : SiO_2$ 重量比で含有量するのが好ましい。被覆中の $Al_2O_3 : SiO_2$ 重量比は2.0～3.5であるのが好ましい。

通常、被覆の実際の量は、酸化物、例えば、 Al_2O_3 として表した水和酸化物の量は、二酸化チタンの重量に基づき1.0～30.0重量%、好ましくは二酸化チタンの重量に基づき5.0～20.0重量%の酸化物、例えば Al_2O_3 になるような量である。粒子がアルミニウム及び珪素の水和酸化物で被覆されている場合、珪素の水和酸化物の量は被覆水和酸化物、 Al_2O_3 及び SiO_2 の量の比を特定の範囲内に維持するのに必要な量であり、一般的に言って珪素の水和酸化物の重量は二酸化チタンに基づいて SiO_2 として0.2～20.0重量%、好

ましくは1.5～7.0重量%の範囲内にあるであろう。

本発明の粒状物質は、針状生成物を製造するのに適したどのような方法によって形成してもよい。典型的な方法には、四塩化チタン又は有機又は無機のチタネートの如き適当なチタン化合物の加水分解、又は酸化可能なチタン化合物を、例えば気相で酸化する方法が含まれている。

典型的な方法には、可溶性チタン塩の溶液を調製し、それを次に加水分解して水和酸化チタンを形成することが含まれている。溶液は、二酸化チタン原料を製造する所謂“硫酸塩”法で得られる溶液でもよく、その場合、チタン含有鉱石を濃硫酸で分解消化(digest)し、その分解消化固形物を水又は希酸に溶解し、硫酸チタニル溶液を生成させる。その方法中、類別及び還元剤の付加的処理工程が通常用いられる。硫酸チタニル溶液の加水分解により、時々“バルブ”と呼ばれる水和チタニアの沈着物を生ずる。可溶性鉄化合物は溶液中に残り、中和して適当な不純物濃度まで洗浄した後、水和チタニアの沈着バルブを例えば水酸化ナトリ

特開平2-212315 (4)

ウムで処理し、次に塩化水素酸で処理し、針状二酸化チタンを生ずる。

通常、針状二酸化チタン生成物を被覆する前に、その生成物を前に特定化した範囲内に入る適当な粒径へ粉碎するのが好ましい。粉碎は、砂の如き粉碎媒体を用いた湿式粉碎法で簡単に行うことができ、その砂は粉碎バルブから容易に効果的に分離することができる。粉碎は分散剤を入れて行うのが好ましく、その分散剤は、被覆の水和シリカを後で付着させたい場合には、その少なくとも幾らかの源になるアルカリ金属珪酸塩、例えば珪酸ナトリウムにしてもよい。別の分散剤、例えば有機分散剤を使用した方がよい場合、被覆水とシリカを存在させたいならば、その被覆水とシリカ源を後で添加する。

もし望むなら、粉碎生成物を、次に特定の量の水和酸化物（一種又は多種）の被覆を付着させるように処理する。希望の金属及び（又は）珪素の加水分解可能塩（一種又は多種）を含む粒状生成物の水性分散物に、その塩の加水分解を起こす試

薬を添加し、選択された水と酸化物（一種又は多種）を形成する。典型的には、硫酸アルミニウムをアルミナ源にすることができ、或はもし望むならば、酸性アルミニウム塩及びアルカリ性アルミン酸塩溶液の両方を一緒に添加するか又は前後して添加することができる。特定の希望の被覆により、他の金属塩及び珪酸塩を使用することができる。

生成物の分散物のpHにより、加水分解及び沈澱には、試薬としてアルカリ又は酸を添加する必要があるであろう。好ましい被覆は、アルカリ金属珪酸塩を含む二酸化チタン粒子の酸反応性分散物に、成る量の硫酸アルミニウムを添加し、次に成る量のアルカリ金属アルミン酸塩を添加し、然る後、硫酸の如き酸を添加して水とアルミナの形成及び沈澱を行い、分散物のpHを6~8、好ましくは6.8~7.5の範囲の値に調節することにより得られる。

生成物を水性分散物から分離し、洗浄し、次に例えば、70℃~110℃、又はそれ以上の上昇させ

た温度で乾燥する。原料二酸化チタンを製造するための通常の“硫酸塩”法とは対照的に、被覆前に水とチタニアの乾燥は行わない。従って、本発明の生成物中のチタニアの幾らかは、バルブから調整された場合、乾燥された後でも水合物の形で存在すると言うことがあるかも知れない。

別法として、本発明によるチタニア粒子は、適当なチタン化合物、例えば四塩化チタンの分解又は加水分解により製造することができる。典型的には、チタンアルコキシドの如き有機チタン化合物の高温加水分解を用いて、微粒チタニアバルブを生成させ、それを針状形に転化させることができる。被覆されるチタンを製造するのに、適当な条件下でチタンハロゲン化合物を気相で酸化又は加水分解する方法を用いることもできる。

本発明の生成物は、紫外線を吸収し、可視光を透過する性質を有する。このことは、表面へ紫外線が透過するのを実質的に防ぎながら、可視光線に対する透過性を維持することが重要な広範な用途でその生成物が使用できることを意味する。本

発明の生成物のための用途の多くは、ローション、クリーム、乳液、ペースト、スティック、顔用パウダー、日焼け止め及びヘアケア製品の如き任意の形の化粧品である。

本発明の分散物は、特定の有機分散剤の存在下で粒状二酸化チタンを水中へ粉碎して入れることにより製造される。

二酸化チタン生成物を水中で粉碎するのに用いられる粉碎機は、生成物を粉碎するのに粒状粉碎媒体を用いたものである。そのような粉碎機は一つ以上の攪拌器を具え、粒状粉碎媒体として砂或はガラスビーズ又はセラミックビーズ又は他の粒状物を用いた種々の型の粉碎機である。特に有用なものは、高速で作動する粉碎機であり、粉碎機の大きさにより2500rpm（1分当たりの回転数）位の速度は普通である。例えば、500rpm~6000rpmの速度で作動する粉碎機が適切である。攪拌器の先端速度が10m/秒までか、それを越えることができる攪拌器付き粉碎機が有用である。もし望むならば、粉碎機を冷却することができる。分散物

特開平2-212315(5)

は、高速攪拌器を用いて予め混合してもよく、或は最初粉碎機に水を入れ、次に二酸化チタンと有機分散剤をその水へ一緒に添加してもよい。粉碎が必要な時間行なわれた後、分散物を粉碎媒体から分離する。

本発明の水性分散物中に存在している分散剤は、ポリカルボン酸又はその塩である。部分的又は完全に中和された塩が有用であり、例えばアルカリ金属塩及びアンモニウム塩が有用である。分散剤の例は、ポリアクリル酸、置換アクリル酸重合体、アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸のナトリウム及び(又は)アンモニウム塩、アクリル酸共重合体のナトリウム及び(又は)アンモニウム塩である。そのような分散剤は、ポリアクリル酸自体及びそれらのナトリウム又はアンモニウム塩の他、アクリル酸と他の適当な単量体、例えば2-アクリルアミノ 2-メチルプロパン スルホン酸の如きスルホン酸誘導体との共重合体が典型的なものである。アクリル酸又は置換アクリル酸と重合することができるモノマーは、カルボキシル基を含むもの

にすることもできる。通常分散剤は、1000～10,000の分子量を有し、実質的に線状の分子である。

用いられる分散剤の量は、通常分散物中の二酸化チタンの5～35重量%、好ましくは10～25重量%の範囲内にある。

本発明の好ましい分散物は、308nmの波長で少なくとも30ℓ/g/cmの最大吸光係数を有する。一層好ましくは分散物は、308nmの波長で少なくとも40ℓ/g/cmの最大吸光係数を有する。本発明の生成物は、実質的に可視光に対し透明である。

従来理想的な日焼け止めは、UVB放射線(290～320nm)を吸収又は反射するものと考えられていた。何故ならそれが紅斑を起こすからである。しかし、最近UVA放射線(320～400nm)が皮膚に対して与える影響について、関心が高くなってきている。

現在、理想的日焼け止めの定義は、UVB及びUVAの両方の光に対し保護を与えることができるものであると言うことが広く受け入れられてい

る。従って、この理想的日焼け止めは、290～400nmの範囲の放射線を吸収或は反射することができる物質を含んでいなければならない。

本発明の40%の固体含有量をもつ針状超微粒二酸化チタン分散物のスペクトルは、UVB及びUVA領域の両方で保護を与えることを示し、290～400nmの範囲に亘る下に示すような吸光係数の値を示している。

実施例 番号	3	5	25	19	アナターゼ 二酸化チタン 顔料
E (300nm)	47.8	56.9	57.2	49.6	18.9
E (320nm)	37.2	39.2	44.2	41.8	19.2
E (340nm)	26.1	27.5	29.2	29.0	20.1
E (360nm)	18.3	21.0	18.7	19.5	21.3
E (380nm)	13.9	15.7	13.1	13.8	21.9
E (400nm)	10.6	12.7	9.3	10.2	22.3

比較のため、40重量%の固体含有量をもつアナターゼ二酸化チタン顔料(未分散)の同様な分散物についての、吸光係数が与えられている。UVB

範囲(290～320nm)の吸光係数は、本発明の生成物よりも顔料TiO₂の方がはるかに低いことがわかる。

UVA範囲では、同じように針状超微粒顔料の方が320～340nmで吸光係数は高い。360nm～400nmでは、顔料TiO₂は高い吸光係数をもつが、この水準の吸光係数は顔料顔料では可視領域まで維持される。このことは、顔料分散物が皮膚に適用された時、白く見えることを意味する。

超微粒TiO₂の吸光係数は、可視領域(400nm以上)では非常に低く、このことは分散物が一層透明で、顔料分散物よりも美的に受け入れることができ、然も良好なUVB及びUVA吸光係数を維持することを意味している。

本発明を次の実施例で例示する。

実施例1

イルメナイトを濃硫酸で分解消化した。得られた分解消化固形物を水に溶解し、鉄及び硫酸チタン及び幾らかの懸濁不溶性物質を含有する粗製液体を形成した。第二鉄形で存在する鉄を、不溶性

特開平2-212315 (6)

物質を濾過する前に化学的に全て還元した。必要な結晶化及び濾過をした後の液体を真空処理により濃縮し、次に加水分解し、沸騰させ、必要な反応剤を添加することにより水和二酸化チタンを沈殿させた。濾過した生成物は、未被覆水和 TiO_2 のバルブであった。

後の工程で、添加又は使用した水は全て脱イオン水であった。

得られた未被覆水和 TiO_2 のバルブを TiO_2 、280g/lの濃度へ希釈し、2.5lの量の試料をとり、80℃へ加熱した。700g/lの NaOH を含有する水酸化ナトリウム水溶液1.5lを90℃に加熱し、凝縮器を具えた体積5lの反応フラスコへ移した。熱い希釈バルブを30分間に亘って反応フラスコへ内容物を数回攪拌しながら添加し、添加が完了した後、混合物の温度を2時間攪拌しながら117℃に保持した。冷水を添加してフラスコ中の溶液を90℃へ急冷し、二酸化チタンの濃度を140g/lへ低下させた。添加した水の量は、得られた全体積の約20%であった。90℃のこの温度で内容物を更に

15分間攪拌し、然る後、成る量の冷水を添加して50～55℃の温度へ冷却し、それによって二酸化チタンの濃度を約80～90g/lへ低下した。分散物を濾過し、濾液を50℃～60℃の温度の暖かい水で洗浄し、濾液が含有する Na_2O が1500ppmより少なくなるようにした。次に洗浄した濾液を再び水でスラリーにし、200g/lの TiO_2 濃度にし、この段階で生成物はチタン酸ナトリウムであった。

洗浄したチタン酸ナトリウム2lを、凝縮器を具えた体積6lの反応フラスコへ入れた。フラスコ中の分散物のpHを、塩化水素酸水溶液(30重量%)(v/v)を添加することにより2.8～3.1の範囲内の値へ低下させ、次にその混合物を1℃/分の速度で80℃の温度へ加熱した。混合物のpHを再び検査し、もし必要ならば更に塩化水素酸水溶液を添加して2.8～3.1の範囲内の値に調節する。分散物をこの温度に30分間攪拌しながら保持する。次に更に塩化水素酸を添加し、その量を、添加された体積が分散物中の TiO_2 1kg当たり30% HCl 酸0.754lになり、 HCl/TiO_2 の比が0.26に等

しくなるようにした。次にスラリーを40分間に亘って沸点まで加熱し、その沸点到90分間攪拌しながら保持した。次に処理した生成物を2lの水を添加することにより急冷し、分散物は0.4のpH値を持っていた。400g/lの NaOH 濃度をもつ水酸化ナトリウム溶液を次に添加し、分散物を7.5のpHへ中和したが、約480mlの水酸化ナトリウム水溶液が必要であった。分散物を濾過し、濾液を2lの水で洗浄した。次に洗浄した濾液を更に2lの量の水で再び分散し、再び濾過して34重量%の固体濃度をもつ濾液を生成させた。

次に濾液を110℃の炉で一晩乾燥した。生成物は、 $0.02 \times 0.1 \mu$ の平均粒径をもつ針状ルチル二酸化チタンであった。

乾燥した TiO_2 生成物278gを、414gの水及びアンチプレックス(Antiprex)Aと言う名で入手できるポリアクリル酸ナトリウム33.1gに添加した。この混合物を、粉砕媒体としてバロチニ(Ballotini)(等級4)として知られているガラスビーズ800mlを用いたサンドミル(sandmill)で1

時間粉砕した。これらのガラスビーズは粉砕が終わった時、粉砕分散物から濾過により除去された。

38.2%の固体を含むミルベース(millbase)を、水100ml中ミルベース0.1gの割合で脱イオン水で希釈し、次にこの希釈したミルベース1mlを20mlの水に入れた。次にそのミルベースを1cmの光路長をもつ分光計(ベックマンDU-50)で露光し、UV及び可視光の吸光度を測定した。

次に式 $A = E \cdot c \cdot l$ (式中、 A = 吸光度、 E = 吸光係数(l/g/cm)、 c = 濃度(g/l)、 l = 光学距離(cm)により二つの波長及び最大波長での吸光係数を計算した。 W = 波長(nm)。

結果は次の通りであった。

$E(524\text{nm})$	5.1
$E(308\text{nm})$	60.8
$E(\text{max})$	65.5
$W(\text{max})$	293

実施例2

粉砕媒体として400mlのガラスバロチニを用いて高速ビーズミル(アイガー(Eiger)H750-SSE-

特開平2-212315(7)

EXD)で粉碎を行った点を除き、実施例1と同様に行った。385gの TiO_2 を658gの水及び実施例1で用いたポリアクリル酸ナトリウム46.4gと混合した。分散物を30分間粉碎し、分散物の固体含有量は35.4%であった。

粉碎媒体から分離した後、一部0.1gを前の如く水で希釈し、この希釈した試料を分光計(ベックマンDU-50)で露光した。吸光係数を前の如く計算した。

E (524nm)	5.5
E (308nm)	45.5
E (max)	50.7
W (max)	279

実施例3

実施例1の手順を繰り返し、未被覆二酸化チタンの固体含有量34重量%の洗淨浮得た。

882gの浮得(TiO_2 300g)を脱イオン水で希釈して TiO_2 100g/lの濃度にし、 TiO_2 の重量に基づいて5重量%の SiO_2 に等しい量の珪酸ナトリウムと混合し、分散物のpHを水酸化ナトリウム水

溶液で10.0~11.5に調節した後、サンドミルで2時間粉碎した。粉碎媒体はオクワ(Ottawa)サンドであり、粉碎時間後浮過により粉碎分散物から除去した。

サンドを除去した後の水性分散物は、9.1のpHを有し、60℃に加熱し、被覆操作中この温度に維持した。

攪拌した分散物へ硫酸アルミニウム水溶液(88g/lの Al_2O_3 濃度)を、 TiO_2 の重量に基づき5%の Al_2O_3 に相当する量の硫酸アルミニウムを導入するのに十分な量60分間に亘って滴下した。約219mlの溶液を添加した。添加が完了した後、分散物は、2.4のpHを有し、攪拌しながら60℃で30分間熟成した。

次にアルミン酸ナトリウムのアルカリ性溶液(Al_2O_3 80g/l)を、 TiO_2 の重量に基づき10重量%に相当する Al_2O_3 を導入するのに十分な量、攪拌した分散物中へ60分間に亘って添加した。約375mlの溶液を添加したことが分かった。11.8のpHを有する分散物を60℃で45分間攪拌した。

E (524nm)	42
E (308nm)	44.5
E (max)	50.0
W (max)	287nm

実施例4

実施例3の乾燥した被覆 TiO_2 生成物278gを、414gの水及び実施例1で使用したポリアクリル酸ナトリウム33.1gに添加した。この混合物を、800gのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間粉碎した。38%の固体を含むミルベースを前の如く希釈し、スペクトルを記録した。

E (525nm)	5.6
E (308nm)	49.7
E (max)	53.1
W (max)	288

実施例5

1.77の酸/チタン比(重量比)を有し、200g/lに相当する TiO_2 を含有する四塩化チタンの塩化水素酸溶液を調製した。炭酸塩を含まない成分から水酸化ナトリウム水溶液(110g/l)を調製した。

水性分散物へ硫酸(10%)を添加してpHを7.5に減少させた。中和した分散物を攪拌しながら15分間熟成した。分散物を浮過し、被覆された生成物の浮得を得、それを次に1lの脱イオン水で洗淨した。浮得を1lの脱イオン水で再び分散し、再び浮過し、次に脱イオン水で再び洗淨した。

生成物を110℃で一晩乾燥した。生成物は、生成物の分析によって決定して、 TiO_2 に基づき4.8重量%の SiO_2 に相当する量の水和シリカと、 TiO_2 に基づき11.2重量%の Al_2O_3 に相当する量の水和アルミナの被覆を有する $0.02 \times 0.10 \mu$ の平均粒径を有する針状ルチル二酸化チタンであった。

乾燥した被覆 TiO_2 生成物50gを、70mlの水及び実施例1で使用したポリアクリル酸ナトリウム5.03gに添加した。この混合物を、35mlのガラスビーズを用いた高速ビーズミル(アイガーH-50-VSE)で2時間粉碎した。40%の固体を含むミルベースを前の実施例の如く希釈し、分光計で露光した。吸光係数を下に列挙する。

特開平2-212315 (8)

攪拌器を具えた3ℓのガラスフラスコへ、1203 mlの水酸化ナトリウム水溶液と、400mlの水(脱イオン水)を入れた。次に攪拌した溶液へ400mlの四酸化チタン溶液を15分間に亘って添加し、この期間中攪拌速度を100rpmに調節した。添加が完了した後、温度をその最初の値40〜45℃から82℃へ1℃/分の速度で上昇させ、その混合物を攪拌を続けながら更に120分間この温度に保持した。82℃の温度へ加熱する間に、溶液は、通常約60〜70℃で二酸化チタンが解膠し、次に再び析出するため部分的に透明になるのが観察された。

混合物を82℃で120分間保持した後、2.5ℓの冷たい蒸留水に添加して混合物を急冷し、次にその急冷した混合物へ60℃の5ℓの水を更に添加した。次に水酸化ナトリウム溶液(110g/ℓ)を混合物へ添加し、混合物を7.5のpHへ中和した。中和し、綿状化した混合物を沈降させ、ろ過し、ろ液を2.5ℓの水で攪拌することにより洗浄し、然る後、再びろ過した。ろ液を2.5ℓの水で再びスラリーにすることにより再び洗浄し、ろ過して22重量%の固体

体を形成した。第二鉄形で存在する鉄を、不溶性物質をろ過する前に化学的に全て還元した。必要な結晶化及びろ過をした後の液体を真空処理により濃縮し、次に加水分解し、沸騰させ、必要な反応剤を添加することにより水和二酸化チタンを沈殿させた。ろ過した生成物は、未被覆水和TiO₂のバルブであった。

得られたバルブ4kgを5ℓの脱イオン水と混合した。希釈したバルブのpHは1.9で、(400g/ℓのNaOH濃度をもつ)水酸化ナトリウム水溶液375mlを添加し、pHを7.5〜7.8の範囲内の値へ増大した。分散したバルブをろ過し、ろ液を8.5ℓの脱イオン水で洗浄した。次に洗浄したろ液を更に3ℓの脱イオン水で再び分散し、測定したpHは8.4の値であった。硫酸(10%) (118ml)を添加し、分散物のpHを7.5に低下し、然る後、再びろ過した。ろ液を8.0ℓの脱イオン水で洗浄した後、ろ液の固体含有量は44.3重量%であった。

ろ液を110℃の炉で一晩乾燥した。生成物50gを70gの水及び実施例1で用いたポリアクリル酸ナ

トリウム8.78gへ添加した。この混合物を、35ml

のガラスビーズを用いて2時間粉碎した(アイガー M-50-VSE)。

38.8%の固体を含むミルベースを希釈し、スペクトルを記録した。

E (524nm)	4.9
E (308nm)	35.7
E (max)	42.7
W (max)	276nm

実施例6

イルメナイトを濃硫酸で分解消化した。得られた分解消化固形物を水に溶解し、鉄及び硫酸チタン及び幾らかの懸濁不溶性物質を含有する粗製液

トリウム8.78gへ添加した。この混合物を、35mlのガラスビーズを用いて2時間粉碎した(アイガー M-50-VSE)。

38.8%の固体を含むミルベースを希釈し、スペクトルを記録した。

E (524nm)	5.6
E (308nm)	40.4
E (max)	54.1
W (max)	257nm

実施例7

実施例1の乾燥したTiO₂生成物276gを、257gの水及び実施例1で使用したポリアクリル酸ナトリウム33.1gに添加した。この混合物を、800mlのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間粉碎した。48.7%の固体を含むミルベースを前の如く希釈し、スペクトルを記録した。

E (524nm)	6.9
E (308nm)	44.3
E (max)	47.8
W (max)	293

特開平2-212315(9)

実施例8

実施例3の乾燥した被覆 TiO_2 生成物35gを、61.5gの水及び、ベバロイド(Bevaloid)228/35と言う名で入手できるアクリル共重合体のナトリウム塩(35%溶液)である分散剤3.5gへ添加した。この混合物を、50gのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間粉砕した。35%の固体を含むミルベースを前の如く希釈し、スペクトルを記録した。

E (524nm)	3.3
E (308nm)	43.1
E (max)	45.1
W (max)	296

実施例9

実施例8で用いたのと同じ乾燥した被覆 TiO_2 生成物35gを、61.5gの水及び、ベバロイド6770と言う名で入手できるアクリル酸のナトリウム塩(50%溶液)3.5gへ添加した。この混合物を、50gのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間粉砕した。35%の固体を含むミルベースを前の如く希釈し、スペクトルを記録した。

と同様に粉砕した。35%の固体を含むミルベースを前の如く希釈した。

E (524nm)	4.9
E (308nm)	46.5
E (max)	48.2
W (max)	296

実施例12

実施例8で用いたのと同じ乾燥した被覆 TiO_2 生成物328gを、369.2gの水及び、D P 6と言う名で入手できる完全に中和されたポリカルボン酸のナトリウム塩32.8gへ添加した。この試料を、800gのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間粉砕した。粉砕後42.8%の固体を含むミルベースを前の如く希釈した。

E (524nm)	4.8
E (308nm)	51.4
E (max)	57.1
W (max)	293

実施例13

被覆されていなかった点を除き、実施例5の方

E (524nm)	4.9
E (308nm)	46.4
E (max)	49.0
W (max)	296nm

実施例10

実施例8で用いたのと同じ乾燥した被覆 TiO_2 生成物35gを、61.5gの水及び、カルボボール420と言う名で入手できる分子量2100のポリアクリル酸3.5gへ添加した。この混合物を実施例9の場合と同様に粉砕した。ミルベースは35%の固体を含んでいた。

E (524nm)	6.8
E (308nm)	41.6
E (max)	42.9
W (max)	296

実施例11

実施例8で用いたのと同じ乾燥した被覆 TiO_2 生成物35gを、61.5gの水及び、カルボボール430と言う名で入手できる分子量5100のポリアクリル酸3.5gへ添加した。この混合物を実施例9の場合

法で製造された針状二酸化チタン385gを用いた。この生成物を、658gの水及び、D P 6と言う名で入手できる実施例12で用いられたナトリウム塩46.4gへ添加し、高速ビーズミル(アイガー M750-SSE-EXD)で30分間粉砕した。分散物の固体含有量は35.4%で、これを前の如く希釈し、スペクトルを記録した〔パーキン エルマー ラムダー (Perkin Elmer Lambda) 2 UV/Vis 分光計〕。

E (524nm)	2.5
E (308nm)	28.4
E (max)	35.8
W (max)	279nm

実施例14

実施例1の針状二酸化チタン生成物50gを、58.8gの水及び、ディスベックス(Dispex)40と言う名で入手できるアクリル酸のアンモニウム塩4.31gへ添加した。この生成物を、35mlのガラスビーズを用いて2時間粉砕した(アイガー M50-VSE)。44.2%の固体含有量をもつミルベースを前の如く希釈し、スペクトルを記録した。

特開平2-212315 (10)

E (524nm)	5.0
E (308nm)	44.6
E (max)	46.7
W (max)	294nm

実施例15

実施例1で製造された針状生成物50gを、58.8gの水及び、実施例12で使用了完全中和されたナトリウム塩3.01gへ添加した。この試料を、実施例14の如く粉碎した。44.7%の固体含有量をもつミルベースを前の如く希釈し、スペクトルを記録した。

E (524nm)	3.2
E (308nm)	55.5
E (max)	61.4
W (max)	290nm

実施例16

実施例8の針状二酸化チタン生成物50gを、58.8gの水及び、オロタン(Oratan)850と言う名で入手できる分子量12000のポリメタクリル酸のナトリウム塩5.84gへ添加した。この試料を、実施例14

ガー H750-SSE-EXD)。分散物の固体含有量は35.4%であり、これを前の如く希釈した。

E (524nm)	3.6
E (308nm)	30.1
E (max)	37.2
W (max)	278nm

実施例19

二酸化チタン生成物は、生成物を110℃で一晩乾燥しないで、その代わりTiO₂浮游を洗浄後用いた点を除き、実施例3と同様にして製造された。この浮游中の固体率は23.6%であった。このバルブ800gに、実施例3で用いたポリアクリル酸ナトリウム14.2gを添加し、この混合物をサンドミルで1時間粉碎した。23.1%の固体を含むミルベースを前の如く希釈した。

E (524nm)	3.4
E (308nm)	47.3
E (max)	50.0
W (max)	293nm

実施例20

の如く粉碎した。43.6%の固体含有量をもつミルベースを前の如く希釈した。

E (524nm)	7.3
E (308nm)	45.4
E (max)	46.4
W (max)	298nm

実施例17

実施例8の針状二酸化チタン生成物50gを、58.8gの水及び、実施例14で用いたようなアクリル酸のアンモニウム塩6.5gへ添加した。この試料を、実施例14の如く粉碎した。43.4%の固体を含むミルベースを前の如く希釈した。

E (524nm)	6.1
E (308nm)	50.5
E (max)	52.7
W (max)	294nm

実施例18

実施例5の針状二酸化チタン生成物385gを、658gの水及び、実施例16で用いたナトリウム塩45.3gと混合した。この混合物を45分間粉碎した(アイ

実施例3からのTiO₂40%水性分散物を、下に記載する水中油型日焼け止め配合物中に配合し、種々の量のTiO₂分散物を添加することにより、TiO₂を0、2.5、5.0、7.5%含有する一連の日焼け止めを調製した。それら日焼け止めは次のようにして作られた。相Aを75℃に加熱する。相Bを75℃に加熱し、相Aへ添加し、シルバーソン(Silverson)攪拌器で攪拌した。次に相Cを添加した。そのバッチを40℃へ冷却し、次に相D及びEを添加した。

日焼け止め配合物は次の通りである：

特開平2-212315 (11)

同様にTiO₂7.5%の日焼け止めのためには、44.20%の脱イオン水を用い、TiO₂40%の水性分散物18.75%用いた。

(EDTA=エチレンジアミン四酢酸)。

これらの日焼け止めを単色光保護係数について試験し、それら日焼け止めの太陽保護係数(Sun Protection Factors)(SPF)を、B.L.ディフェイ(Diffey)及びJ.ロブソン(Robson)によってJournal of the Society of Cosmetic Chemists, 40, 1989に記載されているインビトロ(in vitro)法を用いて計算した。

この方法は、290~400nmの波長範囲に亘って5nm毎に単色光保護係数を得ることを含み、それらから太陽保護係数を計算することができる。日焼け止めクリームは、2μl/cm²適用された。

単色光保護係数は、その生成物がUVB吸収剤、UVA吸収剤、或は実際にそれらの両方としてUVB及びUVA吸収剤として有効であるかどうかを予測するのに役立てることができる。次の結果が得られた。

組成	成分重量%				
	TiO ₂ 0%	TiO ₂ 2.5%	TiO ₂ 5%	TiO ₂ 7.5%	TiO ₂ 40%
A 脱イオン水	82.95	58.70	50.45		
A 酸化剤(カルボボール940)(2%溶液)	15.00	15.00	15.00		
A 四ナトリウムEDTA	0.10	0.10	0.10		
A プロピレングリコール	2.00	2.00	2.00		
B 鉱油 65/75	7.50	7.50	7.50		
B イソプロピル ミリスチレート	5.00	5.00	5.00		
B ステアリン酸XXX	3.00	3.00	3.00		
D 乳化剤(アロマルゲン(Promolgen)D)	1.50	1.50	1.50		
B シリコーンオイル(SF98-100)	2.00	2.00	2.00		
C トリエタノールアミン99%	0.75	0.75	0.75		
D 防腐剤(グリダント(Glydant))	0.20	0.20	0.20		
E TiO ₂ 分散物(40%)	0.00	6.25	12.50		

実施例20、0%TiO ₂			実施例20、2.5%TiO ₂		
波長	単色光		波長	単色光	
nm	保護係数		nm	保護係数	
290	1.5 ± .1		290	5.0 ± .9	
295	1.4 ± .1		295	4.8 ± .8	
300	1.4 ± .2		300	4.7 ± .7	
305	1.4 ± .1		305	4.6 ± .7	
310	1.4 ± .1		310	4.5 ± .6	
315	1.4 ± .1		315	4.2 ± .6	
320	1.4 ± .1		320	4.0 ± .5	
325	1.4 ± .1		325	3.7 ± .4	
330	1.4 ± .1		330	3.5 ± .4	
335	1.3 ± .1		335	3.2 ± .3	
340	1.3 ± .1		340	2.9 ± .3	
345	1.3 ± .1		345	2.7 ± .2	
350	1.2 ± .1		350	2.4 ± .2	
355	1.2 ± .1		355	2.3 ± .1	
360	1.2 ± .1		360	2.1 ± .1	
365	1.2 ± .1		365	2.0 ± .1	
370	1.2 ± .1		370	1.9 ± .1	

実施例20、0%TiO ₂			実施例20、2.5%TiO ₂		
波長	単色光		波長	単色光	
nm	保護係数		nm	保護係数	
375	1.2 ± .1		375	1.9 ± .1	
380	1.2 ± .1		380	1.8 ± .1	
385	1.2 ± .1		385	1.7 ± .1	
390	1.2 ± .1		390	1.6 ± .1	
395	1.2 ± .1		395	1.6 ± .1	
400	1.2 ± .1		400	1.6 ± .1	

実施例20、5%TiO ₂			実施例20、7.5%TiO ₂		
波長	単色光		波長	単色光	
nm	保護係数		nm	保護係数	
290	7.8 ± 1.7		290	11.5 ± 1.8	
295	7.7 ± 1.6		295	11.3 ± 1.8	
300	7.6 ± 1.5		300	11.3 ± 1.9	
305	7.6 ± 1.4		305	11.2 ± 1.8	
310	7.4 ± 1.3		310	11.1 ± 1.8	
315	7.1 ± 1.1		315	10.6 ± 1.7	

特開平2-212315 (12)

実施例20、5%TiO₂

波長	単色光
nm	保護係数
320	6.8 +- 1.0
325	6.4 +- .8
330	5.9 +- .7
335	5.4 +- .6
340	5.0 +- .6
345	4.5 +- .5
350	4.1 +- .5
355	3.8 +- .4
360	3.5 +- .4
365	3.2 +- .4
370	3.0 +- .4
375	2.8 +- .3
380	2.6 +- .3
385	2.4 +- .3
390	2.3 +- .3
395	2.2 +- .2
400	2.2 +- .2

実施例20、7.5%TiO₂

波長	単色光
nm	保護係数
320	10.2 +- 1.6
325	9.8 +- 1.5
330	9.1 +- 1.5
335	8.4 +- 1.4
340	7.7 +- 1.4
345	7.1 +- 1.3
350	6.4 +- 1.2
355	5.8 +- 1.1
360	5.3 +- 1.0
365	4.8 +- .9
370	4.4 +- .8
375	3.9 +- .7
380	3.6 +- .6
385	3.2 +- .5
390	3.0 +- .4
395	2.8 +- .4
400	2.6 +- .4

得られた全SPF値は次の通りであった：

TiO ₂ %	SPF
0.0	1.4 +- 0.1
2.5	4.1 +- 0.2
5.0	6.7 +- 0.5
7.5	10.0 +- 0.6

この実施例のこれら全SPF値及び以下の実施例のそれらの値は、北緯40° 太陽高度20° での太陽スペクトル及びCIE (1987)作用スペクトルから得られた。

単色光保護係数の結果は、UVB及びUVA範囲全体に亘って保護が与えられることを示している。

実施例21

実施例3からのTiO₂40%水性分散物を、下に記載する水中油型日焼け止め配合物中に配合し、TiO₂を2.5%及び10%含有する2種類の日焼け止めを調製した。

それら日焼け止めクリームは次のようにして作られた：

品目3及び4を攪拌しながら水に添加する。
TiO₂分散物をゆっくり添加し、攪拌しながら75℃へ加熱する。相Aを相Bへ75℃で激しく攪拌しながら添加する。攪拌しながら室温へ冷却する。
日焼け止めクリーム配合物は次の通りであった：

番号	成分	成分重量%	
		TiO ₂ 2.5%	TiO ₂ 10.0%
1	A TiO ₂ 分散物(40%)	8.25	25.00
2	A 酸イオン水	54.45	35.70
3	A プロピレングリコール	3.00	3.00
4	A 防腐剤(グリザント)	0.20	0.20
5	B オクチル パルミテート	11.00	11.0
6	B 鉱油 85/75	7.50	7.50
7	B 乳化剤(エルファコス(Elfacos)E200)	5.00	5.00
8	B 安定化剤(エルファコスST9)	8.60	8.60
9	B 軟化剤(エルファコスC26)	4.00	4.00

特開平2-212315 (13)

これらの日焼け止めクリームを、上記方法を用いて単色光保護係数及びSPFについて試験し、次の結果が得られた。

実施例21、10%TiO₂、実施例21、2.5%TiO₂

波長	単色光	波長	単色光
nm	保護係数	nm	保護係数
290	25.0 ± 5.8	290	9.5 ± 1.7
295	25.7 ± 5.7	295	9.5 ± 1.8
300	25.8 ± 5.8	300	9.4 ± 1.8
305	25.8 ± 6.1	305	9.3 ± 1.8
310	25.4 ± 6.0	310	8.9 ± 1.8
315	24.5 ± 5.8	315	8.3 ± 1.6
320	22.9 ± 5.3	320	7.5 ± 1.5
325	21.4 ± 4.9	325	6.6 ± 1.3
330	19.5 ± 4.4	330	5.9 ± 1.1
335	17.3 ± 3.7	335	5.1 ± .9
340	15.1 ± 3.1	340	4.5 ± .7
345	13.0 ± 2.6	345	3.8 ± .6
350	11.1 ± 2.1	350	3.4 ± .4
355	9.5 ± 1.7	355	3.1 ± .4

実施例21、10%TiO₂、実施例21、2.5%TiO₂

波長	単色光	波長	単色光
nm	保護係数	nm	保護係数
360	8.2 ± 1.4	360	2.8 ± .4
365	7.0 ± 1.1	365	2.5 ± .2
370	6.1 ± .8	370	2.3 ± .2
375	5.3 ± .7	375	2.1 ± .2
380	4.8 ± .5	380	2.0 ± .1
385	4.0 ± .4	385	1.9 ± .1
390	3.6 ± .3	390	1.8 ± .1
395	3.3 ± .2	395	1.7 ± .1
400	3.1 ± .2	400	1.6 ± .1

全SPF値は次の通りであった：

TiO ₂ %	SPF
2.5	7.4 ± 0.5
10.0	21.0 ± 1.7

単色光保護係数の結果は、同じくUVB及びUVA範囲全体に亘って幾らかの保護が与えられることを示している。

実施例22

実施例3からのTiO₂40%水性分散物を配合して、TiO₂を10%含有する水中油型日焼け止めクリーム配合物を調製した。クリームは次のようにして作られた。相Aを75℃へ加熱し、相Bを75℃へ加熱する。相Bを相Aへ添加し、次に相Cを添加する。40℃へ冷却し、相D及びEを添加する。

相	成分	成分重量%
A	配イオン水	35.95
A	過化剤(カルボボール940)(2%溶液)	15.00
A	四ナトリウムEDTA	0.10
A	プロピレングリコール	2.00
A	乳化剤(モナメート(Monacate)CPA-40)	2.00
B	鉱油 65/75	7.50
B	イソプロピル ミリスチレート	5.00
B	ステアリン酸XXX	3.00
B	泡剤(アロマルガンD)	1.50
B	シリコーンオイル(SF80-100)	2.00
C	トリエタノールアミン89%	0.75
D	防腐剤(グリダント)	0.20
E	TiO ₂ 分散物(40%)	25.00

特開平2-212315(14)

このクリームを、前の如く単色光保護係数及び
SPFについて試験した。

実施例22、10%TiO₂

波長	単色光
nm	保護係数
290	9.6 +- 1.1
295	9.4 +- 1.3
300	9.4 +- 1.2
305	9.3 +- 1.1
310	9.1 +- 1.1
315	8.3 +- 1.1
320	8.5 +- 1.0
325	8.0 +- .9
330	7.6 +- .8
335	7.1 +- .8
340	6.6 +- .7
345	6.1 +- .6
350	5.6 +- .5
355	5.1 +- .4
360	4.7 +- .4

実施例22、10%TiO₂

波長	単色光
nm	保護係数
365	4.3 +- .3
370	4.0 +- .2
375	3.6 +- .2
380	3.3 +- .2
385	3.0 +- .1
390	2.8 +- .1
395	2.6 +- .1
400	2.5 +- .1

得られた全SPFは、8.4 +- 0.4 であり、この場合もUVB及びUVA領域の全体に亘って保護が得られた。

代理人 浅 村 皓

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.